

1/3 (1/1 EPODOC) - (C) EPODOC / EPO

2.3

PN - ~~JP55023034~~ A 19800219

PR - JP19780095073 19780803

AP - JP19780095073 19780803

DT - I

FI - C01F7/34&Z ; C01F7/36

PA - SUMITOMO ALUMINIUM SMELTING CO; ASAHI CHEMICAL CO

TI - PRODUCTION OF ALUMINA SOL

Continue on database WPI : Y / N ?

? Y

2/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1980-24162C [25]

PR - JP19780095073 19780803

水処理

TI - Alumina sol prepd. by hydrothermal treatment of alumina gel - useful as binder, emulsifier, coating and sizing agent and catalyst carrier

IW - ALUMINA SOL PREPARATION HYDROTHERMAL TREAT ALUMINA GEL USEFUL BIND EMULSION COATING SIZE AGENT CATALYST CARRY

PA - (ASAH) ASAHI KAKAKU KOGYO KK

- (SUMW) SUMITOMO ALUMINIUM CO LTD

- (SUMW) SUMITOMO ALUMINIUM SMELTING CO

PN - ~~JP55023034~~ A 19800219 DW198014 000pp

- JP60034496B B 19850809 DW198536 000pp

IC - C01F7/34

AB - J55023034 Process comprises hydrothermally treating alumina gel obtd. by neutralising water soluble acidic aluminium normal salt or water soluble basic aluminium salt of organic acid with hydroxide, carbonate, hydrogen carbonate, sulphite or borate of alkali(ne earth) metal, or ammonia, in the presence of monovalent organic acids or

Continue: Y / N

? Y

their aluminium salt soluble in water under such conditions that molar ratio of acid group/Al is 0.001-0.12.

- The alumina sol. obtd. may be used as a heat resistant binder in electrical industry, pottery industry and castings industry; an emulsifier and stabiliser in paints, pigment and printing ink; a coating agent and sizing agent in resin and paper; and a catalyst carrier in petroleum industry.

Continue on database PAJ : Y / N ?

? Y

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO

PN - ----JP55023034--- A 19800219

PA - SUMITOMO ALUM SMELT CO LTD; others: 01

I - C01F7/34

TI - PRODUCTION OF ALUMINA SOL

PURPOSE: To obtain an alumina sol having superior stability on standing and a desired viscosity and capable of giving alumina powder with superior redispersibility by neutralizing an acidic water sol.

aluminum salt with alkali followed by hydrothermal treatment in the presence of a water sol. aluminum salt of a monovalent org. acid.

- CONSTITUTION: An acidic water sol. aluminum normal salt, e.g. aluminum chloride or aluminum nitrate, or a sol. basic aluminum salt of a monovalent org. acid, e.g. aluminum acetate is neutralized with an alkaline substance at 5-50 deg.C to obtain an alumina gel. The alkaline substance includes hydroxides, carbonates, bicarbonates, sulfites and borates of alkali (earth) metals and ammonia. After drying the resulting gel to an Al_2O_3 content of 15-90, pref. 55-80% a monovalent org. acid or a water sol. aluminum salt thereof, e.g.

Continue: Y / N

? Y

aluminum acetate is added in an amt. required to adjust the molar ratio of acid residue/Al to 0.001-0.12, pref. 0.002- 0.10, followed by hydrothermal treatment at 140-200 deg.C for 30min-4hr. Thus, an alumina sol is produced.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-23034

⑬ Int. Cl.³
C 01 F 7/34

識別記号

庁内整理番号
7106-4G

⑭ 公開 昭和55年(1980)2月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ アルミナゾルの製造法

⑯ 特 願 昭53-95073

⑰ 出 願 昭53(1978)8月3日

⑱ 発 明 者 山田興一
新居浜市星越町11番26号

⑲ 発 明 者 吉原真郎
新居浜市前田町13番1号

⑳ 発 明 者 石田隆浩

⑱ 発 明 者 新居浜市菊本町1丁目4番1号
里和夫
奈良県北葛城郡香芝町大字良福
寺227番地24
⑲ 出 願 人 住友アルミニウム製錬株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
⑳ 出 願 人 朝日化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目22番地

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナゾルの製造法

2. 特許請求の範囲

1) 酸性の水溶性アルミニウム正塩または後の水熱処理の際共存させる一価の有機酸の可溶性塩基性アルミニウム塩の少なくとも1種をアルカリ金属、アルカリ土金属またはアンモニアの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、重硫酸塩、ホウ酸塩の少なくとも1種のアルカリ性物質により中和して得られるアルミナゲルを酸根/Al のモル比が0.001~0.12となる量の一価の有機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩の存在下に水熱処理することを特徴とするアルミナゾル製造法。

2) 酸性の水溶性アルミニウム正塩が塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3) アルカリ性物質がアルカリ金属、アルカリ土金属またはアンモニアの炭酸塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4) 中和反応によって得られたアルミナゲルを Al_2O_3 含有率が約15~90重量%になるとく一旦乾燥して水熱処理する特許請求の範囲第1~3項記載の方法。

5) アルミナゲルを Al_2O_3 含有率が約55~80重量%になるとく乾燥する特許請求の範囲第4項記載の方法。

6) 水熱処理の際の酸根/Al のモル比が0.002~0.10である特許請求の範囲第1~5項記載の方法。

7) 水熱処理を約 $120\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で実施す

る特許請求の範囲第1～6項記載の方法。

8) 一価の有機酸が酢酸である特許請求の範囲第1～7項記載の方法。

9) 一価の有機酸のアルミニウム塩が酢酸アルミニウムである特許請求の範囲第1～7項記載の方法。

10) 酢酸アルミニウムを当量以下のアルカリ性物質で中和して、酢酸根が後の水熱処理に際して必要となる量またはそれ以下量残存するアルミナゲルを取得し、一価の有機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩を添加することなくまたは必要量を補充添加して水熱処理する特許請求の範囲第1項記載の方法。

通常アルミナゾルはアルミナゲルの分散液を無機酸あるいは有機酸により解離処理することにより製造されている。

従来アルミナゾルの製造法として

- ① アルミン酸ソーダ水溶液と水溶性アルミニウム塩溶液とを $\text{pH} 9\sim 10$ になるようにして短時間に反応させてアルミナゲルを生成熟成させ、ついでこのアルミナゲルに一価の無機酸あるいは有機酸を酸根/Al(モル比)が 0.15 以上になるように添加し、均一なゾルを生成させる方法(特公開40-5409号公報)
- ② アルミン酸ソーダ溶液中に攪拌しつつ炭酸ガスを吹込み生成した炭酸ベーマイトアルミナスラリーを酸根/Al(モル比)が $0.05\sim 0.2$ の一価の無機酸溶液中に分散させる方法(英国特許第1440194号明細書)
- ③ アルミナゲルの分散液を酸根/Al(モル比) 0.125 以上の酸の存在下に水熱処理し、ベーマイト結晶格子を有しファイバーの形態をとるアルミナゾルを製造する方法(特公開

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミナゾルの製造法に関する。

更に詳細には経時安定性が優れ且つ所望の粘度を有するアルミナゾルの製造法、またはこれらの性質を有する再分散性の優れたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルの製造法に関する。

現在、種々のアルミナゾル及び該ゾルを乾燥粉末化し、これを再分散させて使用することを目的とした分散性アルミナ粉末が市販されているが、いずれの製品も約 10 重量%以上の Al_2O_3 濃度のゾルになると経時安定性が著しく劣り、数日以内にゲル化してしまふ。また低 Al_2O_3 濃度のゾルの場合には大量の媒体を運搬しなければならぬとか、あるいは使用に際して多量の媒体を蒸発させなければならぬという不利益が存在する。

更に既存の市販品では所望の粘度の製品が得がたく、使用に際して適量な薬剤を添加して粘度を調整しなければならぬという問題を派生することもある。

40-14292号公報)

等が提案されている。

しかしながら①の方法によって得られるアルミナゾル用粉末は再分散性が劣り、 Al_2O_3 濃度が 10 重量%以下のアルミナゾルしか調整しがたく、しかも経時安定性が劣るという不都合を有している。さらに特公開40-5409号公報によれば該方法によって製造されたアルミナゲルは解離操作の際、酸の添加量が酸根/Al(モル比)で 0.15 より少ないと水を添加してもゾル形態に転化せず、単にアルミナゲル粉末の分散液を与えるに過ぎないと記載している。

②の方法ではアルミン酸ソーダと炭酸ガスという特定の組合せにより得られるアルミナゲルを無機酸でゾル化を行なうが、得られたゾルは Al_2O_3 濃度が約 10 重量%以上となると数日間しか安定でないという不都合を有する。

また該英國特許明細書には該特許方法で得られた炭ペーファイトアルミナ粒は酢酸、辛酸、フッ酸のごとく一価の弱酸、炭酸、硫酸のごとき多価酸によってはソル化されないと記載している。

さらに④の方法では、ソル化時の水熱処理温度とアルミナ濃度との関係について、約250°C以下の温度で約1/5重量%以上の Al_2O_3 濃度を用いると、生成物は非常に不良で不可逆的にゲル化してしまふと明言しており、また該方法によって得られた分散性アルミナ粉末を水に分散させ液状ソルを調整する場合にもかかるアルミナ粉末がファイバー状であるためと思われるがその Al_2O_3 濃度が約1/10重量%以下という低濃度でさえ分散性が劣り、ソルが効率的に得ることができないという問題がある。

水熱処理の際使用する解塩係数が0.1以上の強一塩基性酸の酸根のアルミナ濃度に対するモル比も0.25以上、すなわち酸根/Al₂O₃モル比0.125以上とはしているが、実際には相対的に

高い酸濃度比を使用するものである。さらに酢酸や辛酸を使用する場合には酸根モル濃度が Al_2O_3 濃度比、4以上となることもありうるとしている。

以上のごとく、従来公知の方法によっては高 Al_2O_3 濃度において経時安定性の優れたアルミナソル、また再分散性のすぐれたアルミナ粉末を与えるアルミナソルの製造法は知られていない。

さらにこれら従来方法により製造されたアルミナソルの粘度は各製造法に固有のものであり所望の粘度のアルミナソルを任意に製造する方法も知られていない。

かかる状況下において本発明者らは経時安定性のきわめて優れたアルミナソル、また再分散性の優れたアルミナ粉末を与えるアルミナソルを製造する方法を見出すべく鋭意研究を行なった結果、本発明の方法を完成するに至った。

すなわち、本発明は酸性の水溶性アルミニウム正塩または後の水熱処理の際共存させる一価

の有機酸の可溶性塩基性アルミニウム塩の少なくとも1種をアルカリ金属、アルカリ土金属またはアンモニアの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、重硫酸塩、ホウ酸塩の少なくとも1種のアルカリ性物質により中和して得られるアルミナゲルを酸根/Al₂O₃のモル比が0.001~0.12となる量の一価の有機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩の存在下に水熱処理することにより経時安定性の優れた且つ所望の粘度を有するアルミナソル、また再分散性のすぐれたアルミナ粉末を与えるアルミナソルの製造法を提供するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においてアルミナゲルの水熱処理の際して共存せしめる一価の有機酸の酸根とはアルカリ性物質で中和滴定することのできる酸根が存在することであって、例えば酢酸アルミニウムを苛性ソーダで中和して生ずる酢酸ソーダとしての酢酸イオンは本発明でいう酸根には該当しない。しかし苛性ソーダの中和反応に際して

当量以下の苛性ソーダを使用したことにより残存する部分的に中和された塩基性酢酸アルミニウムとして残存する酢酸根は本発明でいう酸根として有効に働く。

本発明方法の実施に当り使用される陽性成分として使用されるアルミニウム塩としては水溶性のアルミニウム正塩又は後の水熱処理の際共存させる一価の有機酸の可溶性塩基性アルミニウム塩であって具体的には塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、ナトリウムミョウバン、カリウムミョウバン、アンモニアミョウバン、塩基性酢酸アルミニウムなどが挙げられる。

一般には入手の容易な塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウムなどを使用するのが適当である。

他方アルカリ性物質としてはアルカリ金属、アルカリ土金属またはアンモニアの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、重硫酸塩、ホウ酸塩が使用さ

れるが、一般には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムなどのアルカリ金属またアンモニアの炭酸塩が好適である。

尚、該中和反応においてアルミナ以外の不溶渣塩が生成してアルミナと同時に析出するとき組合せは当然除かれる。中和反応によるアルミナゲルの生成反応は 100°C より高い温度で反応を実施すると得られるゲルは結晶化が進み解離しがたくなるので一般には 100°C 以下、好ましくは約 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度において実施される。このようにして生成させたアルミナゲルは必要により熟成した後、洗浄し固着する不純物を除去する。

洗浄後のアルミナゲルは常法に従って押通、乾燥により任意の Al_2O_3 含有率の分散液乃至ケーキ状とすることができ、その形態は使用目的により適宜選択すればよいが、本発明の方法をより効果的に実施するためには押通後のケーキを適当な手段により乾燥すると、後の水熱処理の際の解離性が著しく向上する。このため

Al のモル比が約 $0.002\sim 0.02$ であることが適当であり、また水熱処理時の解離性がすぐれ、かつ得られるアルミナゾルが高 Al_2O_3 濃度の状態で多少経時増粘性を示す程度のゾルを取得するには酸根/ Al のモル比が約 $0.02\sim 0.10$ の範囲で制御するのが適当である。酸根/ Al のモル比を約 0.02 以上とすれば、アルミナゲルの性 100% が解離され、得られるゾルは清澄であり残渣の分別操作などは必要がない。

以上の範囲内で酸根/ Al のモル比を適宜選択することにより水熱処理後に取得されるアルミナゾルは同一 Al_2O_3 濃度でも粘度は異なり、一般には酸根/ Al のモル比が高くなるほどアルミナゾルの粘度は上昇する。

以上のごとく一価の有機酸、酸根/ Al のモル比を用いて水熱処理することにより従来品にくらべ高 Al_2O_3 濃度化され、経時安定性が優れた任意の所望の粘度を有するアルミナゾルを取得することができるが、酸根/ Al のモル比が 0.001 未満では解離が著しく困難となり、水熱

特開 昭55-23034(4)
一般にはアルミナゲルのケーキは Al_2O_3 含有率が約 $15\sim 90$ 重量%、好ましくは約 $55\sim 80$ 重量%まで自然に又は強制的に乾燥処理されて後の水熱処理に供される。

本発明方法の実施に際しては以上により得られたアルミナゲルを酸根/ Al のモル比が $0.001\sim 0.12$ となる量の一価の有機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩の存在下に水熱処理しゾル化する。

本発明方法の水熱処理に際して共存させる一価の有機酸としては酢酸、ギ酸などが挙げられるが、一般には酢酸が適当である。

また該有機酸の水溶性アルミニウム塩としては例えば酢酸アルミニウムが挙げられる。共存させる酸根の量はアルミナゲル中の Al_2O_3 に対して有機酸の酸根/ Al のモル比が $0.001\sim 0.12$ の範囲、好ましくは $0.002\sim 0.10$ の範囲で使用されるが、取得するアルミナゾルの形態、例えば高 Al_2O_3 濃度でしかも極めて経時安定性がすぐれたアルミナゾルを製造する場合には酸根/ Al

処理後の残渣とゾルの分離操作も難しく生産性が低下し、かつゾルへの転化率も低い。また酸根/ Al のモル比が 0.12 を超えると繊維状アルミナの生成が起るものと考えられ、水熱処理に際し一旦解離されてもすぐゲル化してしまったり、例えばゾルが得られても経時安定性が著しく劣る。

アルミナゲルスラリーの水熱処理に際して共存させる一価の有機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩は水熱処理前のアルミナゲルスラリーの調整時に必要量添加してもよいし、また原料アルミナを得る過程で、すなわち水熱処理の際使用される一価の有機酸のアルミニウム塩、例えば酢酸アルミニウムを当量以下のアルカリ性物質で中和して一価の酸根が適当量結合したアルミナゲルを生成せしめ、このアルミナゲルが後の水熱処理の際の所定量の残存酸根を含有する場合にはそのまま、あるいは不足分を新しく添加して水熱処理することもできる。一価の有機酸を残存させて得たアルミナゲルは

溶解性の点ですぐれており、かような実施態様は好ましいものである。

本発明方法の水熱処理は約 120°C ～ 300°C 、好ましくは約 140°C ～ 200°C の温度にて、約1/5分～7時間、好ましくは約30分～4時間実施される。処理温度が約 120°C より低温度では溶解に長時間を要し、また約 300°C より高温度になると急冷設備、高压容器などを必要とするので望ましくない。

以上の条件により水熱処理を行なうとアルミナゲルスラリーは徐々に溶解し乳白色から乳白色半透明状に変わり、しかも約30重量%までの任意のアルミナ濃度、任意の粘度のアルミナゾルを製造することができる。

以上により取得られたアルミナゾルの粘度は例えば Al_2O_3 濃度が25重量%のゾルの場合 20°C で約50c.p (センチポイズ) から数100c.pの高粘性のものまで、また Al_2O_3 濃度が10重量%のゾルの場合、数c.pという極めて低粘性のものから約100c.pという比較的高粘性のもの

製造することができる。

本発明方法により製造されたアルミナゾルは電気、電子工業および陶磁器、鋳物工業における耐熱性バインダー、化粧品、医薬品における軟膏類の配合ベース、エアゾール製品、繊維工業における風合改良、毛玉防止、帯電防止、ペイント、顔料、印刷インクの乳化剤、安定剤、接着性向上剤、樹脂、紙類の表面コーティング剤、サイズ剤、石油工業における触媒担体等として特に有用である。

以下に実施例により本発明方法を更に詳細に説明するが、本発明方法はこれにより制限されるものではない。

実施例1

Al_2O_3 10.2/重量%、酢酸根/Al (当量比) 1.0の酢酸アルミニウム水溶液各々100重量部に第1表に示す酸根/Al (モル比) となる量の未反応の酢酸根が残存するように7.93重量%の炭酸ナトリウムの所要量を各々 20°C にて添加、反応せしめ生じたアルミナゲルを

特開 昭55-23034(5)

まで任意の所望の粘度を有するアルミナゾルを製造することができ、しかもこれらのゾルは3カ月以上放置してもゲル化することなく非常に安定である。

得られるアルミナゾルはエレクトロ析、及び電子顕微鏡観察の結果、ペーファイト結晶格子を有する約0.1～0.02 μ の大きさの板状物が分散乃至集合した状態にあり塊状のものではなかった。

このようにして生成されたアルミナゾルはそのまま分散液としての用途に用いることもできるし、また噴霧乾燥または蒸発乾燥などの手段により乾燥して粉末化した後、水に再分散させてゾルに転化させるかまたは粉末のまま用いることもできる。

以上詳述したごとく本発明の方法によれば公知方法に比較して極めて低粘性のゾルから高粘性のゾルまで、また高 Al_2O_3 濃度でかつ臨時安定性のすぐれたアルミナゾル、また再分散性のすぐれたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルを

約1時間熟成後洗浄、ろ過して得られたケーキを 100°C のエアバス中で乾燥して乾燥ゲルを取得した。

得られた乾燥ゲルの Al_2O_3 含有率は第1表に示す。

第1表

実験 No.	酸根/Al (モル比)	炭酸ソーダ (使用量、 重量部)	乾燥ゲル (Al_2O_3 重量%)
1 (比較例)	0.0008	401.3	74.3
2	0.003	401.0	74.9
3	0.020	398.7	68.7
4	0.050	394.7	71.0
5	0.100	388.0	72.5
6 (比較例)	0.200	374.4	72.4

引き抜き得られた乾燥ゲルを水にて第2表に示した Al_2O_3 濃度のアルミナゲルスラリーに調整した。これらの各アルミナゲルスラリーをオートクレーブ中に移し $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度でそれぞれ2時間水熱処理をした。その結果得られたアルミナゾルの性状を第2表に示す。

第 2 表

No.	スラリー Al ₂ O ₃ 濃度 (重量%)	ソルゾの性状					経時安定性 (60/20°C)		
		Al ₂ O ₃ (重量%)	酸濃/L ₀ (モル比)	外観	性状	形状	7日	10日	30日
							7日	10日	30日
1 (比較例)	25.0	17.6	0.0008	白色	凝乳状	凝乳状	7日	10日	30日
2		23.3	0.023				7日	10日	30日
3	10.0	10.0	0.02	乳白色			7日	10日	30日
4	15.0	15.0					7日	10日	30日
5	10.0	10.0	0.10				7日	10日	30日
6 (比較例)		10.2	0.20				7日	10日	30日

注 電子顕微鏡観察による。

第 3 表

No.	酸濃 (wt.%)	アルカリ性物質			乾燥ゲル (Al ₂ O ₃ 重量%)
		種類	濃度 (重量%)	使用量 (重量部)	
1 (比較例)	0.0008	水酸化 アンモニウム	3.5/ (H ₂ Oとし)	119.2	74.6
2	0.02			118.5	74.1
3 (比較例)	0.17	炭酸 アンモニウム	3.50 (H ₂ Oとし)	112.8	71.5
4 (比較例)	0.0008			119.6	69.8
5	0.03			118.4	68.3
6 (比較例)	0.18	重炭酸 ナトリウム	18.50	112.7	65.3
7 (比較例)	0.0008			111.1	72.2
8	0.04			119.6	71.0
9 (比較例)	0.17			113.8	70.6

引き続き得られた乾燥ゲルを水にて第4表に示した Al₂O₃ 濃度のアルミナゲルスラリーとなる如く調製した。これらの各スラリーをガラス製オートクレーブ中に移し 150~160°C の温度で水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を第4表に示す。

特開 昭55-23034(6)

実施例 2

Al₂O₃ 4.36 重量%、酢酸根 / Al (当量比) 1.04 の酢酸アルミニウム水溶液の各々 100 重量部に第3表に示す酸根 / Al (モル比) となる量の未反応の酢酸根が残留するように同じく第3表に示すアルカリ性物質の所要量を各々 30°C にて添加、反応せしめ生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後洗浄、押通して得られたケーキを 110°C のエアバス中で乾燥して乾燥ゲルを取得した。

得られた乾燥ゲルの Al₂O₃ 含有量は第3表に示す。

第 4 表

No.	スラリー Al ₂ O ₃ 濃度 (重量%)	水酸化度 (wt.%)	ソルゾの性状					経時安定性 (60/20°C)		
			Al ₂ O ₃ (重量%)	酸濃/L ₀ (モル比)	外観	性状	形状	7日	10日	30日
								7日	10日	30日
1 (比較例)	18.0	3.0	11.8	0.0008	白色	凝乳状	凝乳状	7日	10日	30日
2			18.0	0.02	乳白色			7日	10日	30日
3 (比較例)			18.0	0.17	白色			7日	10日	30日
4 (比較例)	15.0	2.0	9.6	0.0008	白色	凝乳状	凝乳状	7日	10日	30日
5			15.0	0.03	乳白色			7日	10日	30日
6 (比較例)			15.0	0.18	白色			7日	10日	30日
7 (比較例)	10.0	1.5	6.1	0.0008	白色	凝乳状	凝乳状	7日	10日	30日
8			10.0	0.04	白色			7日	10日	30日
9 (比較例)	10.0		10.0	0.17	乳白色			7日	10日	30日

実施例 3

Al_2O_3 4.27 重量部、 BO_3/Al_2O_3 (当量比) 1.02 の酸化アルミニウム水溶液 100 重量部に 19.92 重量部の重炭酸ナトリウム 1/3.5 重量部を約 30℃にて攪拌しながら徐々に添加、反応せしめ、生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後、塩素根の流出が見い出されなくなる迄洗浄し、引き続きろ過し得られたケーキを 110℃のエアース中で乾燥して Al_2O_3 72.4 重量部の乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを分別して第 5 表に示す Al_2O_3 濃度及び酸根/ Al_2O_3 (モル比) となるように希酢酸アルミニウム水溶液中に分散させアルミナゲルスラリーを調整した。次いでこれらのアルミナゲルスラリーをガラス製オートクレーブ中に移し、150~160℃の温度で 3 時間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を第 5 表に示す。

No.	スラリー Al_2O_3 濃度 (重量%)	Al_2O_3 (重量%)	酸根/ Al_2O_3 (モル比)	外 観	形 状	ソ　　の　　性　　状						
						長時間安定性 (40/20℃)						
						Al_2O_3 (重量%)	1/日目	10/日目	30/日目	40/日目	90/日目	
1 (比較例)	25.0	71.4	0.0228	白色	凝 状	19	43	43	45	48	—	
2	—	23.1	0.022	乳白色		43	23	25	31	34	—	
3	18.0	71.7	0.027			4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	—
4	10.0	10.0	0.02			16	16	17	17	19	20	—
5	15.0	15.0	0.05			16	19	22	24	25	—	
6	—	10.0	0.10			98	416	1,090	2,190	3,380	—	—
7	10.0	10.0	0.10	凝 状	94%	—	—	—	—	—	—	
8 (比較例)	—	10.0	0.20	凝 状	94%	—	—	—	—	—	—	

実施例 4

Al_2O_3 4.07 重量部、 BO_3/Al_2O_3 (当量比) 1.03 の硫酸アルミニウム水溶液 100 重量部に H_2SO_4 として 4.24 重量部の硫酸アンモニウム水溶液 103.5 重量部を約 40℃にて徐々に添加反応せしめ生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後、硫酸根の流出が見い出されなくなる迄洗浄し、引き続きろ過し得られたケーキを 120℃のエアース中で乾燥して Al_2O_3 67.8 重量部の乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを分別して第 6 表に示す Al_2O_3 濃度及び酸根/ Al_2O_3 (モル比) となるように希酢酸水溶液中に分散させアルミナゲルスラリーを調整した。次いでこれらのアルミナゲルスラリーをガラス製オートクレーブ中に移し 150~160℃の温度でそれぞれ 3 時間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を第 6 表に示す。

No.	スラリー Al ₂ O ₃ 濃度 (重量%)	ソ ル ズ 性 状									
		Al ₂ O ₃ (質量%)	酸根/Al ₂ O ₃ (モル比)	外 観	形 状	長時間安定性 (60/20℃)					
						1日目	10日目	30日目	40日目	50日目	90日目
1 (比較例)	25.0	16.9	0.0228	白色	凝 状	18	60	43	73	84	91
2		24.1	0.023			40	38	39	44	34	52
3	20.0	19.7	0.01	乳白色		9.0	9.5	9.7	10	10	11
4			0.04			35	71	110	162	260	
5	10.0	10.0	0.07			90	355	1,030	2,050	3,200	
6			0.10	凝 状		ゲル化					
7 (比較例)			0.20								

実施例 5

Al_2O_3 4.25 重量部、 NO_3/Al (当量比) 40/1 の硝酸アルミニウム水溶液 100 重量部に NO_3 として 3.99 重量部の水酸化アンモニウム水溶液 1/3.1 重量部を約 30℃ にて徐々に添加反応せしめ生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後硝酸根の脱出が見い出されなくなる迄洗浄し引き抜き通過し得られたケーキを 120℃ のエアース中で乾燥して Al_2O_3 77.3 重量部の乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを分割して酸根 / Al (モル比) が 0.02 となる様に硝酸アルミニウム溶液中に添加して、且つ第 7 表に示す Al_2O_3 濃度となる様にアルミナゲルスラリーを調製した。次いでこれらのアルミナゲルスラリーをガラス製オートクレーブ中に移し、150~160℃ の温度で 2.5 時間水熱処理をした。その結果、得られたアルミナソルの性状を第 7 表に示す。

第 7 表

No.	Al_2O_3 (重量部)	酸根 / Al (モル比)	外観	性状	経時安定性 (20℃)				
					1日目	10日目	30日目	40日目	90日目
					5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
					6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
					16	16	17	18	20
					31	37	52	81	201

実施例 6

Al_2O_3 4.42 重量部、硝酸根 / Al (当量比) 1.0 の硝酸アルミニウム水溶液 100 重量部に 11.76 重量部の炭酸ナトリウム水溶液 1/2 重量部を約 30℃ にて攪拌しながら徐々に添加反応せしめ、生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後、硝酸根の脱出が見い出されなくなる迄洗浄し、引き抜きが通し得られたケーキを 110℃ のエアース中で乾燥して Al_2O_3 76.3 重量部の乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを分割して第 8 表に示す各々の一価の有機酸またはこれらの酸のアルミニウム塩溶液中に分散させ Al_2O_3 濃度が 10 重量部、酸根 / Al (モル比) 0.03 のアルミナゲルスラリーを調製した。次いでこれらのアルミナゲルスラリーをガラス製オートクレーブ中に移し 150~160℃ の温度で 2 時間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナソルの性状を第 8 表に示す。

第 8 表

原料溶液 の種類	ソルの性状								
	Al ₂ O ₃ (重量部)	酸根 / Al (モル比)	外観	形状	経時安定性 (20℃)				
					1日目	10日目	30日目	40日目	90日目
酢酸					6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ギ酸	10.0	0.03	乳白色	板状	6.0	6.0	6.1	6.1	6.1
酢酸アル ミニウム					5.9	5.9	5.9	5.9	5.9

実施例 7

Al_2O_3 4.36 重量部、硝酸根 / Al (当量比) 1.04 の硝酸アルミニウム水溶液 100 重量部に 5.47 重量部の炭酸カリウム水溶液 1/8 重量部を約 40℃ にて徐々に添加反応せしめ生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後、硝酸イオンの脱出が見い出されなくなる迄洗浄し、引き抜きが通し得られたケーキを 120℃ のエアース中で乾燥して Al_2O_3 67.2 重量部の乾燥ゲル 6.3 重量部を得た。この乾燥ゲル 6.3 重量部を 0.53 重量部のギ酸希液 97.3 重量部に添加

して Al_2O_3 10.0 重量%, 酸模 / Al (モル比) 0.05 のアルミナゲルスラリーを調製した。次いでこのアルミナゲルスラリーをガラス製オートクレーブ中に移し 150~160 °C の温度で 1 時間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を第 9 表に示す。

第 9 表

Al_2O_3 (重量%)	酸模/ Al (モル比)	外觀	形状	経時安定性 (60° / 20°C)				
				1日目	10日目	30日目	60日目	90日目
10.0	0.05	乳白色	板状	17	19	20	23	27

実施例 8

実施例 2 の点で得たアルミナゾルを入口ガス温度 130 °C、出口ガス温度 55 °C で噴霧乾燥し、アルミナ粉末を製造した。その結果得られたアルミナ粉末の性状は次のようであった。

Al_2O_3 含有率: 67.0 重量%

形状: 球状

平均粒子径: 2.0 μ

特開 昭55-23034(9)

これらのアルミナ粉末を Al_2O_3 濃度として 1.5 重量% となるように 1.5 °C の水に添加して 5 分間再分散させた。その結果、得られたアルミナゾルの性状及び比較のため市販の分散性アルミナ粉末を上記と同様にして再分散させアルミナゾルとした結果もあわせ第 10 表に示す。

第 10 表

	Al_2O_3 (重量%)	分散率 (%)	外觀	形状	経時安定性 (60° / 20°C)			
					1日目	10日目	30日目	90日目
本発明品	15.0	99.8	乳白色	板状	19	22	31	100
比較品	12.5	85.0	白色	板状	70	ゲル化	—	—

第 10 表より本発明品は市販品と比較しても分散率が優れておりまたゾルの経時安定性も著しく優れていることが明らかである。